

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

#5

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月12日

出 願 番 号

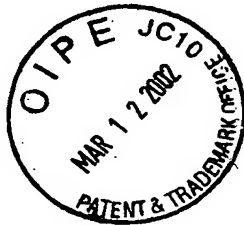
Application Number:

特願2001-004575

出 願 人

Applicant(s):

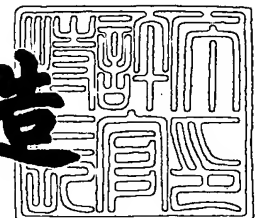
シャープ株式会社



2001年12月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3108692

【書類名】 特許願

【整理番号】 00J03881

【提出日】 平成13年 1月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明の名称】 多接合型薄膜太陽電池

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 和田 健司

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065248

【弁理士】

【氏名又は名称】 野河 信太郎

【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014203

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003084

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多接合型薄膜太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に、第 1 透明導電層、非晶質シリコン光電変換層、第 2 透明導電層及び結晶質シリコン光電変換層がこの順に積層されて構成され

、前記第 1 透明導電層の非晶質シリコン光電変換層側の表面及び前記第 2 透明導電層の結晶質シリコン光電変換層側の表面に、それぞれ、複数の穴が形成されており、該穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 2】 第 2 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸の高低差が、第 1 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸高低差よりも小さい請求項 1 に記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 3】 第 2 透明導電層表面に形成された穴の直径が 2 0 0 n m 以上、2 0 0 0 n m 以下の範囲にあり、該穴の深さが 5 0 n m 以上、1 2 0 0 n m 以下の範囲にあり、該穴の表面にある凹凸の高低差が 1 0 n m 以上、3 0 0 n m 以下の範囲にあり、該凹凸の間隔が 1 0 0 n m 以上、1 0 0 0 n m 以下の範囲にある請求項 1 又は 2 に記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 4】 穴が形成された第 2 透明導電層表面の前記穴以外の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の高低差が 1 0 n m 以上、3 0 0 n m 以下の範囲にあり、該凹凸の間隔が 1 0 0 n m 以上、1 0 0 0 n m 以下の範囲にある請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 5】 第 2 透明導電層が、酸化亜鉛を主体として形成されてなる請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 6】 非晶質シリコン光電変換層が、第 1 透明導電層の穴表面の凹凸の平均高低差の 1 倍以上、4 倍以下である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 7】 結晶質シリコン光電変換層の ( 2 2 0 ) X 線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と ( 1 1 1 ) X 線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}/I_{111}$  が 5 以上

である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は多接合型薄膜太陽電池に関し、より詳細には高い光電変換効率を有する多接合型薄膜太陽電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

将来の需給が懸念され、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある石油等の化石燃料の代替エネルギー源として太陽電池が注目されている。

【 0 0 0 3 】

この太陽電池は光エネルギーを電力に変換する光電変換層に p n 接合を用いており、この p n 接合を構成する半導体として一般的にはシリコンが最もよく用いられている。

【 0 0 0 4 】

シリコンのなかでも、光電変換効率の点からは、単結晶シリコンを用いることが好ましい。しかし、原料供給や大面積化、低コスト化の問題がある。

【 0 0 0 5 】

一方、大面積化および低コスト化を実現するのに有利な材料としてアモルファスシリコンを光電変換層とした薄膜太陽電池も実用化されている。

【 0 0 0 6 】

さらには、単結晶シリコン太陽電池レベルの高くて安定な光電変換効率と、アモルファスシリコン太陽電池レベルの大面積化、低コスト化を兼ね備えた太陽電池を実現するために、結晶質シリコンの光電変換層への使用が検討されている。特にアモルファスシリコンの場合と同様の化学的気相成長法（以下、CVD 法とする）による薄膜形成技術を用いて、結晶質シリコン薄膜を形成した薄膜太陽電池（以下、結晶質シリコン薄膜太陽電池とする）が注目されている。

【 0 0 0 7 】

例えば、特開平1-289173号公報に、アモルファスシリコンを活性層とした光電変換素子と、アモルファスシリコンと比較してエネルギーギャップの小さな多結晶シリコンを活性層とした光電変換素子とを積層して形成した多接合型薄膜太陽電池が提案されている。このような薄膜太陽電池は、アモルファスシリコンを活性層とした光電変換素子側から太陽光を入射する構成を採ることにより、太陽光エネルギーの利用を単接合型のものより効率的に行うことができるという利点がある。また、複数の光電変換素子を直列に接続することにより、高い開放電圧が得られ、活性層としてのアモルファスシリコン層を薄くできるためStaebler-Wronski効果に起因する光電変換効率の経時劣化を抑制でき、アモルファスシリコン層と結晶質シリコン層とを同一の装置で製造できるという種々の利点があり、高効率化と低コスト化とを両立する手段として盛んに研究開発が行われている。

## 【0008】

ところで、高効率な薄膜太陽電池を実現する上で重要な技術の1つに、光閉込効果がある。光閉込効果とは、光電変換層に接する透明導電層又は金属層の表面を凹凸化して、その界面で光を散乱させることで光路長を延長させ、光電変換層での光吸収量を増大させるものである。

## 【0009】

例えば、特許第1681183号公報又は特許第2862174号公報には、ガラス基板上に形成した透明導電層の粒径や凹凸の大きさを規定して、効率の高い太陽電池用の基板を得ることが記載されている。

## 【0010】

光閉込効果による光電変換効率の向上は、光電変換層の膜厚を低減する作用がある。これにより、特にアモルファスシリコン太陽電池の場合には光劣化を抑制することができる。また、光吸収特性のためにアモルファスシリコンと比較して数倍から十数倍となる数 $\mu\text{m}$ オーダーもの厚さが必要とされる結晶質シリコン太陽電池の場合には、大幅に成膜時間を短縮化することができる。すなわち、光閉込によって、薄膜太陽電池の実用化への大きな課題である高効率化、安定化、低コスト化の全てを向上させることが可能である。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、現在までのところ、精力的な研究開発が行われているにもかかわらず、結晶質シリコン薄膜太陽電池の光電変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率と比較して同等レベルでしかない。

【 0 0 1 2 】

H. Yamamotoらは、PVSEC-11, Sapporo, Japan, 1999において、ガラス基板表面に微視的な凹凸を有する酸化錫を積層したAsahi-U基板上に、プラズマCVD法により微結晶シリコン層を形成した場合、酸化錫の表面に垂直な方向にシリコンの結晶粒が優先的に成長し、異なる凹凸表面から成長した互いに結晶方位の異なる結晶粒同士がぶつかることで、多量の欠陥が発生することを報告した。このような欠陥は、キャリアの再結合中心となるため光電変換効率を著しく劣化させることとなる。

【 0 0 1 3 】

また、H. Yamamotoらは、表面凹凸を有する酸化錫の上にさらに酸化亜鉛を厚く積層することで凹凸の程度を小さくした場合、酸化錫の場合と同様に酸化亜鉛の表面に垂直な方向にシリコン結晶粒が成長して異なる凹凸表面から成長した結晶粒同士はぶつかるが、それらの方位差が小さいため、発生する欠陥が少なくなることを同時に報告した。つまり、結晶質シリコン薄膜中の欠陥を低減するためには基板の表面凹凸をできるだけ小さくすればよいのは明らかである。

【 0 0 1 4 】

このように、表面凹凸をなくす又は小さくすることは、光閉込効果を向上させて効率の高い薄膜太陽電池を得る技術に対して相反する結果をもたらす。

【 0 0 1 5 】

また、特開平10-117006号公報、特開平10-294481号公報、特開平11-214728号公報、特開平11-266027号公報及び特開2000-58892号公報等には、表面を凹凸化した裏面電極上に結晶質シリコン層からなる光電変換層を有する下部光電変換素子が形成され、この結晶質シリコン層が基板表面に平行な(110)の優先結晶配向面を有する多接合型薄膜太

陽電池が提案されている。しかし、これらの太陽電池はすべて光電変換素子側から光を入射するサブストレート型の素子構造であり、透明基板を用いて基板側から光を入射するスーパーストレート型の素子構造において、結晶質シリコン薄膜中の欠陥密度低減と光閉込効果とを両立させる好適な凹凸構造は見出されていない。

#### 【0016】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させた結晶質半導体層を有する高効率な多接合型薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、透明基板上に、第1透明導電層、非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層及び結晶質シリコン光電変換層がこの順に積層されて構成され

前記第1透明導電層の非晶質シリコン光電変換層側の表面及び前記第2透明導電層の結晶質シリコン光電変換層側の表面に、それぞれ、複数の穴が形成されており、該穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする多接合型薄膜太陽電池が提供される。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の多接合型薄膜太陽電池は、主として、透明基板上に第1透明導電層、非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層及び結晶質シリコン光電変換層がこの順に積層されて構成される。

#### 【0019】

本発明の太陽電池に用いることができる基板としては、太陽電池全体を支持し、補強するものであれば特に限定されるものではなく、さらに耐熱性を有するもの（例えば、200℃程度）が好ましい。また、スーパーストレート型の太陽電池に使用し得るものが好ましい。例えば、ガラス；ポリイミド、PET、PEN、PES、テフロン等の耐熱性の高分子フィルム；ステンレス鋼（SUS）、ア

ルミニウム板等の金属、セラミック等を単独又は積層構造で用いることができる。なかでも、耐熱性を有し、透明であることが好ましい。これらの基板は、適当な強度及び重量等を備える膜厚、例えば、0.1～30mm程度の膜厚であることが適当である。また、基板の利用態様に応じて、表面に凹凸を有していてもよいし、さらに絶縁膜、導電膜、バッファ層等又はこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

#### 【0020】

透明基板上に形成される第1透明導電層としては、特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{InO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、ITO等の透明導電材等の単層又は積層層により形成することができる。なかでも $\text{ZnO}$ が好ましい。第1透明導電層は、抵抗率を低減するという観点から、不純物が含有されていてもよい。この場合の不純物は、ガリウムやアルミニウム等のIII族元素が挙げられる。その濃度は、例えば、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$ が挙げられる。第1透明導電層の膜厚は、0.1nm～2μm程度が挙げられる。これらは、基板上に、スパッタ法、真空蒸着法、EB蒸着法、常圧CVD法、減圧CVD法、ソルゲル法、電析法等によって形成することができる。なかでも、透明導電層の透過率や抵抗率を多接合型薄膜太陽電池に適したものに制御しやすいことからスパッタ法が好ましい。

#### 【0021】

第1透明導電層は、後述する非晶質シリコン光電変換層側の表面に複数の穴が形成されており、その穴の表面にはさらに凹凸が形成されている。これらの穴及び凹凸は、光電変換層の光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができる数、大きさ、形状、深さ等であれば特に限定されるものではなく、例えば、太陽光スペクトルの中心の波長450～650nm程度の中波長のみならず、さらに長波長（例えば、700～1200nm程度）に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができるものが好ましい。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等の形状が挙げられ、穴の直径200～2000nm程度、穴の深さ50～1200nm程度、凹凸の高低差10～300nm程度、凹凸の間隔100～1000nm程度が挙げられる。また、穴が形成され



た第1透明導電層表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていることが好ましい。この場合の凹凸の高低差は10～300nm程度、凹凸の間隔は100～1000nm程度が挙げられる。

## 【0022】

第1透明導電層上に形成される非晶質シリコン光電変換層は、通常、pin接合により形成される。ここで、非晶質シリコン光電変換層とは、光電変換層を構成するpin接合のp層、i層、n層の全ての層が非晶質シリコンで形成されているものが挙げられるが、p層、n層のいずれかが結晶質であってもよい。非晶質とは、特に注意することがない限り、アモルファスと呼ばれる結晶成分を意味する。また、非晶質シリコンには、合金化されたシリコン、例えば、炭素が添加された $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 、ゲルマニウムが添加された $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 又はそのほかの不純物等が添加されたシリコンが含まれる。

## 【0023】

第1透明導電層の表面に、上記のような複数の穴及び凹凸を形成する方法としては、第1透明導電層の表面を酸又はアルカリ（例えば、0.1～10重量%の酢酸、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸等）等で処理する化学的な方法、第1透明導電層の表面にイオンやプラズマ等を照射する物理的な方法、さらには、マグネトロンスパッタリング法によって透明導電層を作製する場合の条件を、自然に穴及び凹凸が発生するように設定する方法等の種々の方法が挙げられる。

## 【0024】

光電変換層を構成するp層は、III族元素（例えば、ボロン、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、チタン等）が含有された層である。p層は、単層であってもよいし、III族元素濃度が異なる又は徐々に変化する積層層により形成されていてもよい。III族元素濃度としては、例えば、0.01～8原子%程度が挙げられる。p層の膜厚は、例えば、1～200nm程度が挙げられる。

## 【0025】

p層は、非晶質シリコン層をp型の導電型を有するように形成することができる方法であれば、どのような方法によっても形成することができる。非晶質シリコン層を形成する方法としては、代表的にはCVD法が挙げられる。ここでのC

VD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、ECRプラズマCVD、高温CVD、低温CVD等のいずれであってもよい。なかでも、RFからVHFの周波数帯の高周波によるもの、ECRプラズマCVD法、これらの組み合わせ等が好ましい。例えば、プラズマCVD法を利用する場合には、その条件は、周波数10～200MHz程度、パワー数W～数kW程度、チャンバー内圧力0.1～20Torr程度、基板温度は室温～600℃程度等が挙げられる。

## 【0026】

シリコン含有ガスとしては、例えば、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等が挙げられる。シリコン含有ガスは、通常、希釈ガスとして、 $\text{H}_2$ 、Ar、He、Ne、Xe等の不活性ガスとともに使用される。なかでも $\text{H}_2$ ガスが好ましい。シリコン含有ガスと希釈ガスとの混合比は、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で1:1～1:100程度とすることが適当である。なお、ドーピングガスとしては、任意にIII族元素を含有するガス、例えば、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 等を用いてもよい。この場合、シリコン含有ガスとIII族元素を含有するガスとの混合比は、CVD等の成膜装置の大きさ、得ようとするIII族元素濃度等に応じて適宜調整することができ、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で1:0.001～1:1程度とすることができる。なお、III族元素のドーピングは、上記のように非晶質シリコン層の成膜と同時に行ってもよいが、シリコン層を形成した後、イオン注入、非晶質シリコン層の表面処理又は固相拡散等により行ってもよい。なお、任意に、シリコン含有ガス等にフッ素含有ガスを添加してもよい。フッ素含有ガスとしては、例えば、 $\text{F}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 等が挙げられる。この場合のフッ素含有ガスの使用量は、例えば、水素ガスの0.01～10倍程度が挙げられる。

## 【0027】

i層は、実質的にp型及びn型の導電型を示さない層であるが、光電変換機能を損なわない限り、非常に弱いp型又はn型の導電型を示すものであってもよい。i層は、非晶質シリコン層から形成されている。i層は、例えば、プラズマCVD法によって形成することができる。その場合の膜厚は、例えば、0.1～10 $\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。使用ガスとしては、III族元素を含まない以外は、p

層と実質的に同様のものを同様に用いることができる。また、成膜条件としては、p層と実質的に同様のものが挙げられる。

## 【0028】

n層は、通常、太陽電池のpin接合に使用されるn層であれば、特に限定されるものではなく、例えば、上述したようなアモルファス層により形成されていてもよいし、結晶成分を含む層により形成されていてもよいし、ドナーとなる不純物としては、例えば、リン、砒素、アンチモン等が挙げられ、不純物濃度は、 $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度が挙げられる。n層の膜厚は、例えば、10～100 nm程度が挙げられる。

## 【0029】

なお、p層、i層、n層は、別々に成膜条件を設定し、それぞれ非晶質成分を含む層又は含まない層等として形成してもよいが、プラズマCVD法により、使用ガス流量を変化させながら、任意に他の条件も変化させながら、連続的に形成することが好ましい。これにより、p層からn層にわたって堆積の中断を伴わない一体的な層として形成することができる。

## 【0030】

また、非晶質シリコン光電変換層のトータルの膜厚は、均一な特性を得るため及びピンホール等によるリークの抑制のために、第1透明導電層の穴の表面に形成されている凹凸の平均高低差の1倍以上が好ましく、穴による光散乱効果を発現させるために必要な穴の大きさを維持するために、凹凸の平均高低差の4倍以下であることが好ましい。

## 【0031】

非晶質シリコン光電変換層の上に形成される第2透明導電層としては、第1透明導電層のなかから選択することができる。なかでも、透明酸化物からなる層が好ましく、安価にかつ安定した光電変換効率を得ることができるという観点から、酸化亜鉛からなる層がより好ましい。第2透明導電層の膜厚は、0.5～20 nm程度が挙げられる。

## 【0032】

第2透明導電層は、後述する結晶質シリコン光電変換層側の表面に複数の穴が

形成されており、その穴の表面にはさらに凹凸が形成されている。これらの穴及び凹凸は、光電変換層の光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができる数、大きさ、形状、深さ等であれば特に限定されるものではなく、例えば、太陽光スペクトルの中心の波長450～650nm程度の中波長のみならず、さらに長波長に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができるものが好ましい。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等の形状が挙げられ、穴の直径が200～2000nm程度、好ましくは400～1200nm程度、穴の深さが50～1200nm程度、好ましくは100～800nm程度、凹凸の高低差が10～300nm程度、好ましくは20～200nm程度、凹凸の間隔が100～1000nm程度、好ましくは200～800nm程度が挙げられる。また、穴が形成された第1透明導電層表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていることが好ましい。この場合の凹凸の高低差は10～300nm程度、好ましくは20～200nm程度、凹凸の間隔が100～1000nm程度、好ましくは200～800nm程度が挙げられる。なお、第2透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸の高低差は、第1透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸高低差よりも小さいことが好ましい。

#### 【0033】

第2透明導電層上に形成される結晶質シリコン光電変換層としては、通常、p-i-n接合により形成される。ここで、結晶質シリコン光電変換層とは、特に注意することがない限り、多結晶及び単結晶のほか、いわゆる微結晶又はマイクロクリスタルと呼ばれる結晶成分等の全ての結晶状態を含む。これらの結晶状態は、光電変換層の全体にわたって示されていてもよいし、i層が全体的に又は部分的にこのような状態であればよい。また、結晶質シリコンには、上記したような合金化されたシリコンも含まれる。

#### 【0034】

また、結晶質シリコン光電変換層は、全体として、(220) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(111) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ が5以上であることが好ましい。

#### 【0035】

なお、結晶質シリコン光電変換層は、非晶質シリコン光電変換層を形成する方法に準じた方法によって形成することができる。

#### 【 0 0 3 6 】

また、結晶質シリコン光電変換層のトータルの膜厚は、均一な特性を得るため及びピンホール等によるリークの抑制のために、第2透明導電層の穴の表面に形成されている凹凸の平均高低差と同等以上が好ましく、穴による光散乱効果を発現させるために必要な穴の大きさを維持するために、凹凸の平均高低差の10倍以下であることが適当である。具体的には0.2～10 $\mu$ m程度が挙げられる。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明の多接合型薄膜太陽電池の好ましい態様としては、透明基板上に、透明電極、非晶質シリコン層、透明導電層及び結晶質シリコン層がこの順に1組又は並列あるいは直列に複数組形成され、さらに結晶質シリコン層上に導電層が形成され、基板側から光が入射される構造であることが好ましい。なお、ここでの導電層は、透明導電層のほか、通常一般に電極材料として使用できる導電材からなるものであればよい。また、基板及びp層、i層、n層の間に、任意にバッファ層、中間層、導電層、絶縁層、保護層等の1以上をさらに備えていてもよい。また、このような多接合型薄膜太陽電池が、複数個又は他の構造の薄膜太陽電池と組み合わせられて太陽電池モジュールと構成されていてもよい。

以下、本発明の多接合型薄膜太陽電池の実施例を詳細に説明する。

#### 【 0 0 3 8 】

##### 実施例1

この実施例におけるスーパーストレート型の多接合型薄膜太陽電池を図1に示す。この薄膜太陽電池は、ガラス板11aとその上に形成された第1透明導電層11bからなる薄膜太陽電池用基板11上に、非晶質シリコン光電変換層12、第2透明導電層13、結晶質シリコン光電変換層14、裏面反射層15、裏面電極16がこの順に積層されてなる。第1透明導電層11b上及び第2透明導電層13上には、概略球形のガラス板11aには至らない穴が多数形成されている。また、非晶質シリコン光電変換層12は、p型非晶質シリコン層12a、i型非晶質シリコン層12b及びn型非晶質シリコン層12cからなり、結晶質シリコ

ン光電変換層14は、p型結晶質シリコン層14a、i型結晶質シリコン層14b及びn型結晶質シリコン層14cからなる。

#### 【0039】

このような多接合型薄膜太陽電池は、以下のように形成することができる。

#### 【0040】

まず、表面が平滑なガラス板11a上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度150℃で、第1透明導電層11bとして酸化亜鉛を厚さ100nmとなるように形成し、薄膜太陽電池用基板11とした。第1透明導電層11bには $1 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$ 程度のガリウムが含有されている。この結果、得られた第1透明導電層11bのシート抵抗は $6 \Omega/\square$ であり、波長800nmの光に対する透過率は80%であった。また、第1透明導電層11bに対してX線回折を行ったところ、(0001)回折ピークの積分強度が全回折ピークの積分強度の和に対して75%であった。

#### 【0041】

続いて、第1透明導電層11b表面のエッチングを行った。基板11を液温25℃の1重量%酢酸水溶液に200秒間浸した後、基板11表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の第1透明導電層11bのシート抵抗は $10 \Omega/\square$ となった。得られた第1透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が200~1600nm程度の概略円形のガラス板11aには至らない穴が多数形成されていることが分かった。

#### 【0042】

このようにして得られた基板11上に、高周波プラズマCVD装置を用いて、高周波プラズマCVD法により、厚さ20nmのp型非晶質シリコン層12a、厚さ300nmのi型非晶質シリコン層12b、厚さ30nmのn型非晶質シリコン層12cを順に積層することで、非晶質シリコン光電変換層12を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。p型非晶質シリコン層12a形成時には、 $\text{SiH}_4$ ガスを流量比で5倍の $\text{H}_2$ ガスにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらに $\text{B}_2\text{H}_6$ ガスを $\text{SiH}_4$ ガス流量に対して0.01%添加して成膜した。また、i型非晶質シリコン層12bは、p型非晶

質シリコン層12aと同様の原料ガスを、n型非晶質シリコン層12cは、さらに $\text{PH}_3$ ガスを $\text{SiH}_4$ ガス流量に対して0.01%添加して用いた。

#### 【0043】

プラズマCVD装置から得られた基板11を一旦取り出し、再度マグネトロンスパッタリング法により第2透明導電層13として酸化亜鉛を第1透明導電層11bと同じ条件で成膜し、膜厚は5nmとした。

#### 【0044】

得られた第2透明導電層13の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が200~1400nm程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。この穴及び周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により、第2透明導電層13の表面形状を測定した。その表面形状を図2に示す。つまり、第2透明導電層13表面の穴の深さ21は80~1000nm程度の分布を有しており、穴の平均直径22に対する穴の深さの比率はおおよそ0.1~1の範囲であった。さらに穴の表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ23は10~280nm程度の分布を有しており、その平均値は120nmであった。また、凹凸の間隔24は100~900nm程度であった。この凹凸間隔24に対する凹凸大きさ23の比率はおおよそ0.1~1の範囲であった。第2透明導電層13の表面形状を表1に示す。

#### 【0045】

再び高周波プラズマCVD法により、第2透明導電層13上に厚さ20nmのp型結晶質シリコン層14a、厚さ2 $\mu\text{m}$ のi型結晶質シリコン層14b、厚さ30nmのn型結晶質シリコン層14cを順に積層することで、結晶質シリコン光電変換層14を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。p型結晶質シリコン層14a形成時には、 $\text{SiH}_4$ ガスを流量比で50倍の $\text{H}_2$ ガスにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらに $\text{B}_2\text{H}_6$ ガスを $\text{SiH}_4$ ガス流量に対して0.01%添加して成膜することにより、シリコン層を十分に結晶化させた。また、i型結晶質シリコン層14bは、p型結晶質シリコン層14aと同様の原料ガスを、n型結晶質シリコン層14cは、さらに $\text{PH}_3$ ガスを $\text{SiH}_4$ ガス流量に対して0.01%添加して用いた。

## 【 0 0 4 6 】

プラズマCVD装置から取り出した後、得られた光電変換層14に対してX線回折法を行ったところ、(220) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(111) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は3であった。ここで、実際に得られたX線回折ピークは、結晶質シリコン光電変換層中のi型結晶質シリコン層単体の情報ではないが、i型結晶質シリコン層に比べてp型結晶質シリコン層及びn型結晶質シリコン層の膜厚は非常に薄いので、i型結晶質シリコン層の結晶配向性を反映しているものとして差し支えない。また、結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に示す。

## 【 0 0 4 7 】

【表1】

	透明酸化物層表面の穴	穴の直径 (nm)	穴の深さ (nm)	小凹凸	凹凸高さ (nm)	凹凸間隔 (nm)	結晶質シリコン光電変換層の配向性 $I_{220}/I_{111}$
実施例1	有	200-1400	80-1000	穴表面に有	10-280 平均 120	100-900	3
実施例2	有	400-1200	100-700	全面に有	20-200 平均 150	200-800	3
実施例3	有	400-1200	100-700	全面に有	20-200 平均 150	200-800	5. 5
比較例1	無	—	—	全面に有	平均 100	平均 150	1. 5
比較例2	有	50-200	10-100	全面に有	—	—	3
比較例3	有	200-1400	80-1000	全面に有	10-280 平均 120	100-900	3
比較例4	有	200-1400	80-1000	全面に有	10-280 平均 100	100-900	3

## 【 0 0 4 8 】

その後、マグネトロンスパッタリング法により裏面反射層15として酸化亜鉛を厚さ50nm、電子ビーム蒸着法により裏面電極16として銀を厚さ500nmで形成し、ガラス板11a側から光を入射するスーパーストレート型の多接合型薄膜太陽電池を完成した。

## 【 0 0 4 9 】

得られた多接合型薄膜太陽電池のセル面積は、 $1\text{ cm}^2$ であった。この多接合



型薄膜太陽電池のAM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流－電圧特性を表2に示す。

【0050】

【表2】

	開放端電圧 (V)	短絡電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例1	1.205	12.8	0.695	10.72
実施例2	1.204	13.6	0.694	11.36
実施例3	1.226	13.8	0.712	12.05
比較例1	1.088	13.0	0.656	9.28
比較例2	1.205	10.7	0.698	9.00
比較例3	0.978	12.9	0.584	7.37
比較例4	1.202	11.4	0.692	9.48

【0051】

#### 実施例2

第1透明導電層11b表面のエッチングの際に、基板11を酢酸水溶液に浸す時間を280秒とした以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。エッチング後の第1透明導電層11bのシート抵抗は $12\Omega/\square$ となった。非晶質シリコン光電変換層12の形成前に、第1透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が $400\sim 1200\text{ nm}$ 程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。

【0052】

実施例1と同様にして非晶質シリコン光電変換層12、第2透明導電層13を形成した後、表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が $400\sim 1200\text{ nm}$ 程度の概略円形の穴が多数形成されていた。

【0053】

第2透明導電層13表面の穴及び周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。第2透明導電層13の表面形状を図3に示す。穴の深さ31は $100\sim 700\text{ nm}$ 程度の分布を有しており、穴の平均直径32に対する穴の平均深さ31の比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹

凸の大きさ 33 は 20 ~ 200 nm 程度の分布を有しており、その平均値は 150 nm であった。また、凹凸の間隔 34 は 200 ~ 800 nm 程度であった。この凹凸間隔 34 に対する凹凸大きさ 33 の比率はおおよそ 0.1 ~ 1 の範囲であった。実施例 1 の場合と比較して、第 1 透明導電層 11b のエッチング時間を長くすることにより、第 1 透明導電層 11b 表面に形成される穴及び凹凸の形状がより均一化されたため、第 2 透明導電層 13 表面の穴及び凹凸の形状もより均一化されているものと考えられる。

## 【 0 0 5 4 】

さらに、結晶質シリコン光電変換層 14 を形成した後に X 線回折法を行ったところ、(220) X 線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と (111) X 線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}/I_{111}$  は 3 であり、実施例 1 の場合と変わらなかった。第 2 透明導電層 13 の表面形状および結晶質シリコン光電変換層の配向性について表 1 に示す。

この多接合型薄膜太陽電池の AM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下における電流-電圧特性を表 2 に示す。実施例 1 の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の値はほとんど変化していないが、短絡電流の値が増加していることが分かる。

## 【 0 0 5 5 】

## 比較例 1

従来技術を用いた例として、表面が平滑なガラス板上に形成する第 1 透明導電層として、常圧 CVD 法により形成した酸化錫と、さらにその上にマグネトロンスパッタリング法により形成した酸化亜鉛を被覆したものをを用い、エッチングを行わないこと以外は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

## 【 0 0 5 6 】

酸化錫は、特許第 2862174 号公報に開示されている方法に従い作製した。すなわち、表面に酸化ケイ素膜が形成されているガラス板を 600℃ に加熱し、 $\text{SnCl}_4$ 、水、メタノール、フッ酸を  $\text{N}_2$  ガスで希釈したものを表面に吹き付けることにより、凹凸の平均高さが 150 nm、平均間隔が 180 nm である表面凹凸形状を有する酸化錫を作製した。この酸化錫の平均膜厚は 600 nm、シ

ート抵抗は $10\ \Omega/\square$ 、波長 $800\ \text{nm}$ の光に対する透過率は $78\%$ であった。  
 なお、酸化亜鉛は結晶質シリコン層形成中に生じる水素プラズマによる酸化錫の還元反応を防止するために設けられており、厚さは $30\ \text{nm}$ と薄いので、酸化錫表面の凹凸形状にはほとんど影響を与えない。

## 【0057】

実施例1と同様にして非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層を形成した後、表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、凹凸の平均高さが $100\ \text{nm}$ 、平均間隔が $150\ \text{nm}$ となっており、実施例1又は2の場合に見られる概略円形の穴は見られなかった。

## 【0058】

さらに、結晶質シリコン光電変換層14を形成した後、X線回折法を行ったところ、 $(220)$  X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と $(111)$  X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は $1.5$ であった。第2透明導電層13の表面形状及び結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に示す。

## 【0059】

この多接合型薄膜太陽電池の $AM1.5$  ( $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。実施例1の場合と比較すると、短絡電流の値はほとんど変化ないが、開放電圧及び形状因子の値が低下していることが分かる。X線回折法の結果と併せて考えると、この比較例に示した第2透明導電層の表面構造では結晶質シリコン光電変換層の形成中に多量の欠陥が導入されてしまうことを意味している。

## 【0060】

## 比較例2

第1透明導電層表面のエッチングの際に、基板を酢酸水溶液に浸す時間を $80$ 秒とした以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

実施例1と同様にして非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層を形成した後、表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が $50\sim 200\ \text{nm}$ 程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。この穴および周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した

ところ、穴の深さは10～100nm程度の分布を有しており、穴の平均直径に対する穴の深さの比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。また、実施例1～3の場合とは異なり、穴の表面および穴が形成されていない表面には明確な凹凸が形成されてはいなかった。

#### 【0061】

さらに、結晶質シリコン光電変換層を形成した後、X線回折法を行ったところ、(220) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(111) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は3であり、実施例1および2の場合と変わらなかった。第2透明導電層13の表面形状および結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に示す。

#### 【0062】

この多接合型薄膜太陽電池のAM1.5 (100mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。実施例1の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の値はほとんど変化していないが、短絡電流の値が減少していることが分かる。すなわち、第1透明導電層のエッチング時間が不十分であるために、第1透明導電層及び第2透明導電層表面の構造が光閉込効果を発するには不十分なものとなっていることを意味している。

#### 【0063】

##### 比較例3

i型非晶質シリコン層の膜厚を100nmにすること以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層を形成した後、表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が200～1400nm程度の概略円形の穴が多数形成されていた。

#### 【0064】

この穴および周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。穴の深さは80～1000nm程度の分布を有しており、穴の平均直径に対する穴の深さの比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。さらに穴の表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは10～280nm程度

の分布を有しており、その平均値は120nmであった。また、凹凸の間隔は100～900nm程度であった。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。

## 【0065】

さらに、結晶質シリコン光電変換層を形成した後にX線回折法を行ったところ、(220) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(111) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は3であり、実施例1および2の場合と変わらなかった。第2透明導電層の表面形状および結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に示す。

## 【0066】

この多接合型薄膜太陽電池のAM1.5 (100mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。実施例1の場合と比較すると、短絡電流の値はほとんど変化していないが、開放電圧および形状因子の値が減少していることが分かる。すなわち、非晶質シリコン光電変換層が薄すぎるために、ピンホール等の欠陥が発生し、短絡を生じていることを意味している。

## 【0067】

## 比較例4

i型非晶質シリコン層の膜厚を500nmにすること以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層を形成した後、表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が200～1400nm程度の概略円形の穴が多数形成されていた。

## 【0068】

この穴および周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。穴の深さは80～1000nm程度の分布を有しており、穴の平均直径に対する穴の深さの比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。さらに穴の表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは10～280nm程度の分布を有しており、その平均値は100nmであった。凹凸の間隔は100～900nm程度であった。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率はおおよそ0

． 1 ～ 1 の範囲であった。

#### 【 0 0 6 9 】

さらに、結晶質シリコン光電変換層を形成した後、X線回折法を行ったところ、(2 2 0) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(1 1 1) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は3であり、実施例1および2の場合と変わらなかった。第2透明導電層の表面形状および結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に示す。

#### 【 0 0 7 0 】

この多接合型薄膜太陽電池のAM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下における電流－電圧特性を表2に示す。実施例1の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の値はほとんど変化していないが、短絡電流の値が減少していることが分かる。すなわち、非晶質シリコン光電変換層が厚すぎるために、第2透明導電層表面の構造が光閉込効果を発するには不十分なものとなっていることを意味している。

#### 【 0 0 7 1 】

#### 実施例3

i型結晶質シリコン層14b形成の際に、SiH<sub>4</sub>ガスを流量比で30倍のH<sub>2</sub>ガスにより希釈したものを原料ガスとすること以外は実施例2と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

結晶質シリコン光電変換層14形成後にX線回折法を行ったところ、(2 2 0) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(1 1 1) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は5.5であった。第2透明導電層13の表面形状および結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に示す。

#### 【 0 0 7 2 】

この多接合型薄膜太陽電池のAM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下における電流－電圧特性を表2に示す。実施例2の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の向上が見られた。X線回折法の結果と併せて考えると、本発明の透明導電層の構造は、結晶質シリコン層の形成中に多量の欠陥が導入されることがなく、適切な結晶質シリコン層の形成条件を設定することで、高い光電変換効

率を有する薄膜太陽電池が製造できることが明らかとなった。

【 0 0 7 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、透明基板上に、第 1 透明導電層、非晶質シリコン光電変換層、第 2 透明導電層及び結晶質シリコン光電変換層がこの順に積層されて構成され、前記第 1 透明導電層の非晶質シリコン光電変換層側及び前記第 2 透明導電層の結晶質シリコン光電変換層側の表面に複数の穴が形成され、該穴の表面に凹凸が形成されているため、非晶質シリコン及び結晶質シリコンの光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができ、光閉込効果による光吸収量の増大と結晶質シリコン層中の欠陥低減との両立が可能となり、高い光電変換効率を有した多接合型薄膜太陽電池を得ることができる。

【 0 0 7 4 】

特に、第 2 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸の高低差が、第 1 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸高低差よりも小さい場合には、より欠陥の少ない結晶質シリコンからなる光電変換層を得ることができる。

【 0 0 7 5 】

また、第 2 透明導電層表面に形成された穴の直径が 2 0 0 n m 以上、2 0 0 0 n m 以下の範囲にあり、該穴の深さが 5 0 n m 以上、1 2 0 0 n m 以下の範囲にあり、該穴の表面にある凹凸の高低差が 1 0 n m 以上、2 0 0 n m 以下の範囲にあり、該凹凸の間隔が 1 0 0 n m 以上、1 0 0 0 n m 以下の範囲にある場合には、太陽光スペクトル中心の波長である 4 5 0 ~ 6 5 0 n m 領域の中波長光だけでなく、さらに長い波長を有する光に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができる。

【 0 0 7 6 】

さらに、穴が形成された第 2 透明導電層表面の前記穴以外の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の高低差が 1 0 n m 以上、3 0 0 n m 以下の範囲にあり、該凹凸の間隔が 1 0 0 n m 以上、1 0 0 0 n m 以下の範囲にある場合には、光閉込効果をより強力に発揮させることができる。

【 0 0 7 7 】

また、第 2 透明導電層が、酸化亜鉛を主体として形成されてなる場合には、安価に、かつ高い光電変換効率を安定して得ることができるとともに、非晶質シリコンからなる光電変換層と結晶質シリコンからなる光電変換層との逆接合部間で相異なる導電型決定不純物元素が混合されることを防止でき、第 2 透明導電層でのさらなる光の散乱や反射を利用することができる。

【 0 0 7 8 】

さらに、非晶質シリコン光電変換層が、第 1 透明導電層の穴表面の凹凸の平均高低差の 1 倍以上、4 倍以下である場合には、均一な特性を得ることができるとともに、ピンホール等によるリークを抑制することが可能となり、光散乱効果を発現させるために必要な穴の大きさを維持することができる。

【 0 0 7 9 】

また、結晶質シリコン光電変換層の ( 2 2 0 ) X 線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と ( 1 1 1 ) X 線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}/I_{111}$  が 5 以上である場合には、非常に欠陥の少ない光電変換層を得ることができ、より高い光電変換効率の薄膜太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の多接合型薄膜太陽電池の一実施例を示す要部の概略断面模式図である。

【図 2】

本発明の多接合型薄膜太陽電池における透明酸化物層の表面形状を示す模式図である。

【図 3】

本発明の多接合型薄膜太陽電池におけるの別透明酸化物層の表面形状を示す模式図である。

【符号の説明】

1 1 …基板

1 1 a …ガラス板

1 1 b …第 1 透明導電層



1 2 …非晶質シリコン光電変換層

1 2 a … p 型非晶質シリコン層

1 2 b … i 型非晶質シリコン層

1 2 c … n 型非晶質シリコン層

1 3 …第 2 透明導電層

1 4 …結晶質シリコン光電変換層

1 4 a … p 型結晶質シリコン層

1 4 b … i 型結晶質シリコン層

1 4 c … n 型結晶質シリコン層

1 5 …裏面反射層

1 6 …裏面電極

2 1、3 1 …穴の深さ

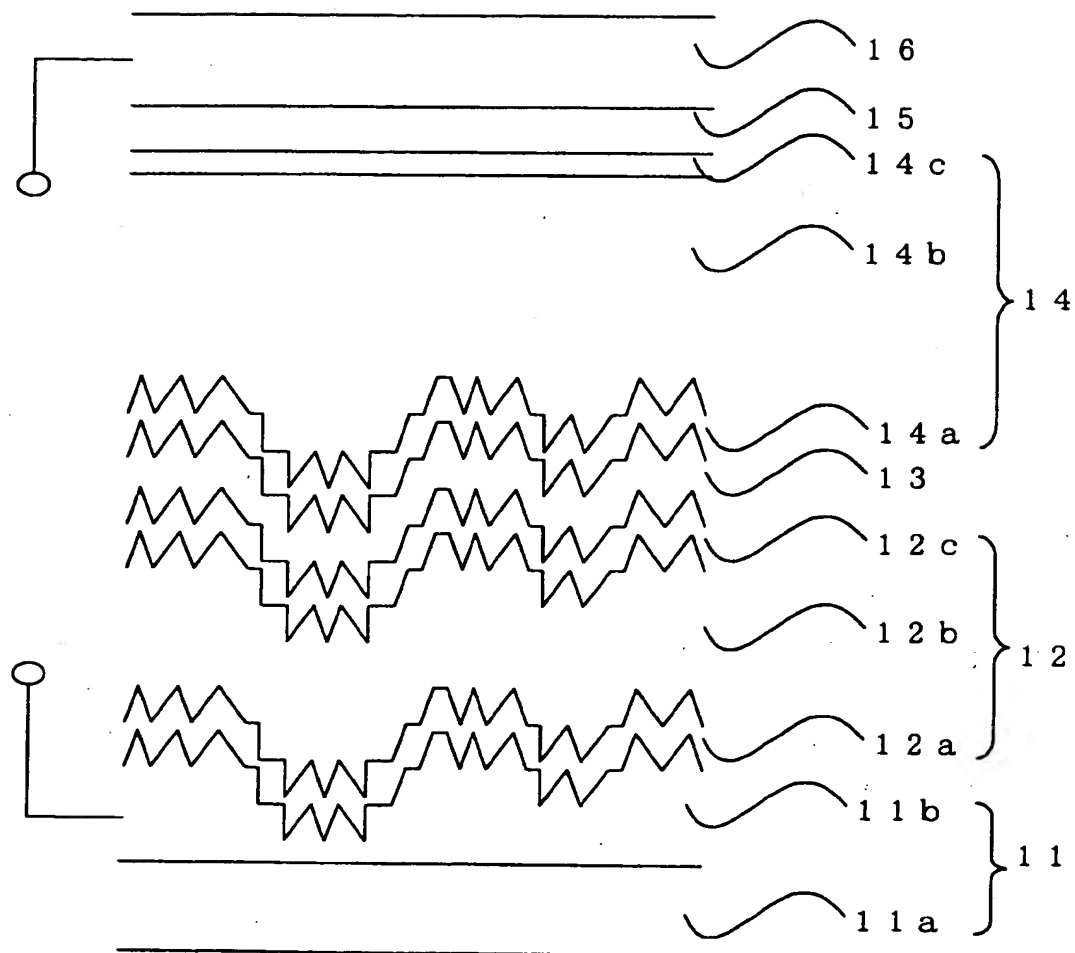
2 2、3 2 …穴の直径

2 3、3 3 …凹凸の高低差

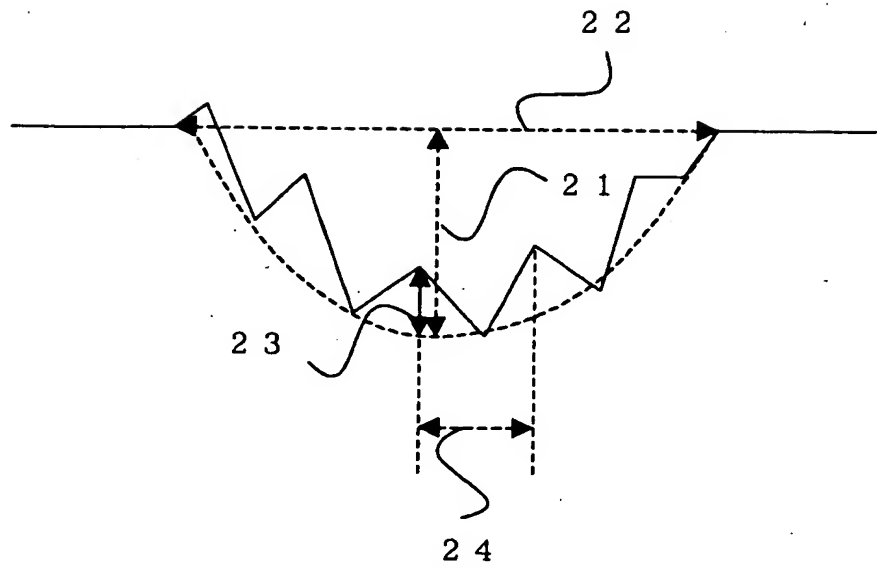
2 4、3 4 …凹凸の間隔

【書類名】 図面

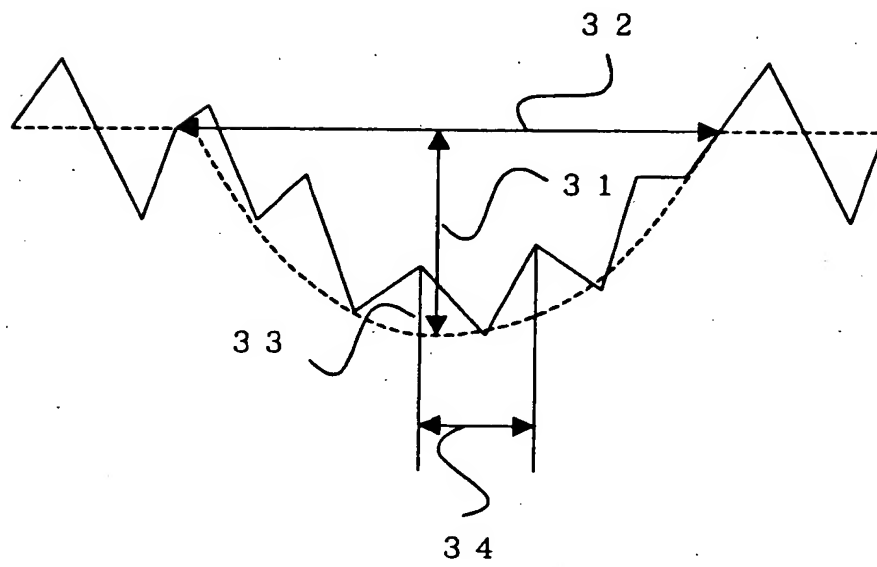
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させた結晶質半導体層を有する高効率な多接合型薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 透明基板上に、第 1 透明導電層、非晶質シリコン光電変換層、第 2 透明導電層及び結晶質シリコン光電変換層がこの順に積層されて構成され、前記第 1 透明導電層の非晶質シリコン光電変換層側の表面が、その表面に凹凸を有する複数の穴が形成され、かつ前記第 2 透明導電層の結晶質シリコン光電変換層側の表面が、その表面に凹凸を有する複数の穴が形成されている多接合型薄膜太陽電池。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
氏 名	シャープ株式会社